

数種のCsCl型金属間化合物の構造欠陥に関する研究

著者	鈴木 敏之
号	303
発行年	1976
URL	http://hdl.handle.net/10097/11252

氏 名	すずき としゆき 鈴 木 敏 之
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 5 1 年 9 月 8 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 2 9 年 3 月 東北大学工学部金属工学科卒業
学 位 論 文 題 目	数種の CsCl 型金属間化合物の構造欠陥に関する 研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 金子 秀夫 東北大学教授 井垣 謙三 東北大学教授 平野 賢一

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 言

金属間化合物は室温を含む低温領域では非常に脆く、靱性の点では固溶体合金に劣るが、高温領域では延性を示し、原子間結合力の指標である弾性係数が固溶体合金に比較して大きいので、強さも固溶体合金のそれを本質的に凌駕する可能性をもっている。さらに融点が高いことと相まって、高温構造材料として近年注目されるようになった。しかし、金属間化合物の高温における強さを支配している諸因子、特に非化学量論相において導入される組成依存型点欠陥が強さにおよぼす影響については、従来ほとんど調べられていない。

本研究は、広い非化学量論的組成領域をもつものが多い、CsCl 型金属間化合物について、非化学量論相において導入される組成依存型欠陥の挙動と、それが強さにおよぼす影響を明らかにせんとしたものである。

第2章 化学量論的金属間化合物の機械的性質

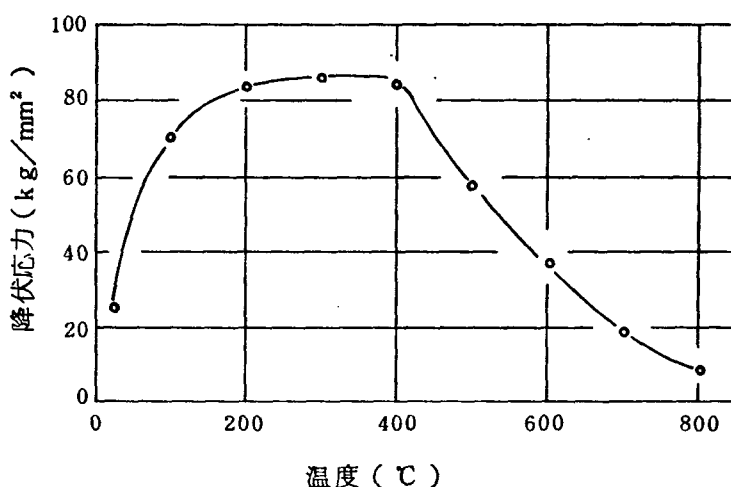
本章では、CsCl型構造をもつ4種の金属間化合物、FeTi、CoTi、NiTiおよびCoZrについて、組成依存型点欠陥を含まない、化学量論相の硬さならびに圧縮強さと温度との関係を測定した結果を述べ、それらの温度依存性を明らかにするとともに、NiTiにおいて認められた降伏応力の正の温度依存性の原因と温度の上昇に伴って導入される熱力学的欠陥の強さにおよぼす影響について考察している。

硬さの測定から、4種の金属間化合物の硬さと温度との関係はいずれも(1)式を満足し、

$$H = A \exp \left(-\frac{B}{RT} \right) \quad (1)$$

変形機構が変る温度はほぼ0.5 T_mにあること、0.5 T_m以上の温度領域における見かけの活性エネルギーBは拡散の活性化エネルギーと関係があり、Bから求めた4種の金属間化合物についての拡散の活性化エネルギーは40～72 Kcal/molの範囲にあること、これは拡散実験から求めた成分金属の拡散の活性化エネルギーとほぼ一致することがわかった。これらの結果は、高温における押込み変形が明らかに拡散に支配されていることを示している。

また、圧縮降伏応力と温度との関係をしらべた実験結果から、FeTiとCoTiには0.5～0.4 T_mに脆性-延性遷移があり、いずれも延性領域では正常な温度依存性を示すが、NiTiとCoZrは室温以上のすべての温度で延性を示し、且つ異常な正の温度依存性（たとえば第1図）を示すことが見出された。その原因は、熱弾性型マルテンサイト変態の存在による加工誘起変態と、これもマルテンサイト変態の存在と関係あるヤング率の異常性の両者が関与しているものと考えられる。



第1図 NiTiの圧縮降伏応力と温度との関係

室温を含む低温における強さにおよぼす熱力学的点欠陥の影響については、急冷法による過飽和の熱力学的点欠陥を含む試料についての硬さの測定から、硬さは急冷、徐冷にかかわらずほぼ等しく、 10^{-4} 程度の濃度の熱力学的点欠陥は硬さに全く影響をおよぼさないことがわかった。しかし、高温での変形は、硬さと温度との関係が(1)式によって表わされることから、拡散に支配されることは明らかであり、熱力学的点欠陥の存在は拡散速度を増し、強さを低下させる。

第 3 章 非化学量論相中の組成依存型点欠陥

本章では、非化学量論的金属間化合物中に存在する組成依存型点欠陥の型を、格子定数と組成との関係から判別する方法と、実際にこの方法を 3 種の金属間化合物、FeTi, CoTi および NiTi に適用した結果を述べている。さらに、密度ならびに格子定数と組成との関係から組成依存型点欠陥の型を判別する従来の方法と比較して、この格子定数法の妥当性を考察している。

まず、格子定数法をすでに組成依存型点欠陥の型が明らかな NiAl 相に適用し、既知の点欠陥の型を明確に示し、それ以外の点欠陥の存在も判然と区別し得ることを確認している。

格子定数法によれば、組成領域が化学量論的組成から原子半径の大きい成分金属側に広がっている FeTi 相の組成依存型点欠陥は、予測される原子空孔ではなくて、原子半径の大きい Ti 原子が原子半径の小さい Fe の副格子に入った置換型不正原子であることを示している。反対に組成領域が化学量論的組成から原子半径の小さな成分金属側に広がっている CoTi 相と NiTi 相では、原子半径の小さな Co または Ni 原子が原子半径の大きな Ti の副格子に入った置換型不正原子が形成されている。また、CoTi 相と NiTi 相の組成領域はいずれも約 5 at % あるので、置換型不正原子の濃度は最大 5×10^{-2} である。

格子定数法による組成依存型点欠陥の型の判定結果は、3 種の金属間化合物において、いずれも置換型不正原子の存在を示したが、この結果は格子定数ならびに密度と組成との関係から点欠陥の型を判定する従来の方法による結果と完全に一致した。

第 4 章 非化学量論的金属間化合物の機械的性質

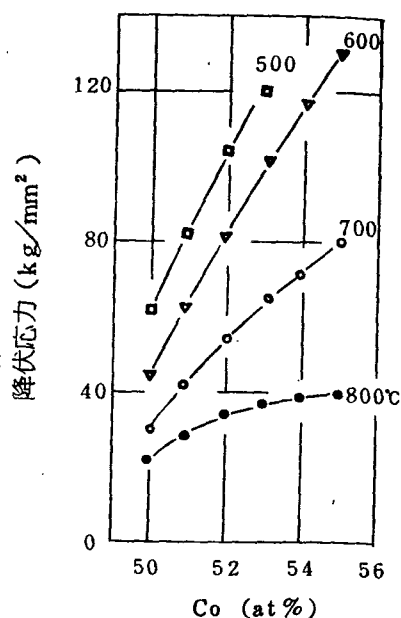
本章では、FeTi, CoTi および NiTi の非化学量論の硬さならびに圧縮降伏応力の温度依存性の測定結果に基づいて、化学量論的組成からのずれに伴って導入される組成依存型点欠陥が、0°K から約 0.7 Tm までの温度範囲における、強さにおよぼす影響を検討している。

代表的な CoTi 相についてみると、室温における硬さは組成のずれ、すなわち組成依存型点欠陥の濃度に大きく依存するが、温度の上昇に伴ってその組成依存性は小さくなり、0.6 Tm 以上では硬さはある組成で極大値をとる。すなわち、高濃度の置換型不正原子の存在はむしろ硬さを低下させる。また、圧縮変形においては明瞭な脆性-延性遷移が認められ、遷移温度は化学量

論的組成からのずれとともに上昇すること、延性領域における降伏応力の組成依存性は第2図に示すように、硬さの組成依存性と同様な傾向を示すことがわかった。高温における置換型不正原子の導入にともなう硬さの低下や、降伏応力が飽和する現象は、CsCl型の金属間化合物においては、空孔以外の点欠陥の導入も拡散係数を増すという多くの実験事実から理解される。

つぎに硬さと温度との関係を(1)式で整理した結果から、0°Kにおける3種の金属間化合物の硬さを求めて、基本的な強さにおよぼす組成依存型点欠陥の影響を考察し、同種の点欠陥(置換型不正原子)の導入は同一温度で同じ硬化率を示すことを明らかにしている。

さらに、急冷法により過飽和の熱力学的点欠陥が3種の金属間化合物の硬さにおよぼす影響をしらべ、FeTi相とCoTi相では全く硬化がみられず、したがって硬さには影響しないこと、またNiTi相では著しく硬化するが、化学量論的組成では硬化がみられず、組成のずれとともに硬化量が増すことから、その原因は熱力学的点欠陥によるものではないことを明らかにしている。



第2図 CoTi の圧縮降伏応力と組成との関係

第5章 非化学量論的NiTiの急冷硬化機構

本章では、これまでの実験結果から非化学量論的NiTiにおいてのみ見出され、興味ある挙動である急冷硬化について、その機構の解明をおこなっている。すなわち、急冷硬化の特徴、急冷材の時効に伴う硬さの変化、さらに急冷とその後の等速昇温に伴う電気抵抗の挙動を明らかにし、急冷により金属間化合物を硬化させる可能性のある諸機構と対比させることによって、すべての現象の統一的説明が可能な機構を抽出している。

まず、急冷に伴う硬さの挙動についてみると、急冷硬化は組成と急冷温度に大きく依存し、過飽和のNiを多く含んだNiTi相が硬さも大きいこと、換言すれば硬化は急冷凍結された組成依存型点欠陥により誘起されていることを示している。また、急冷硬化が組成依存性を示すことは、凍結熱平衡空孔や規則-不規則変態による硬化の可能性のないことを示唆しているに他ならない。

急冷した非化学量論的NiTiの時効に伴う硬さの挙動から、析出は時効の途中でおこることが明らかとなり、急冷状態はNiを過飽和に含んだ状態、すなわち組成依存型点欠陥を含んだ状態であることがわかった。

急冷ならびに等速昇温に伴う電気抵抗の挙動は、規則－不規則変態や共析変態の存在を否定する情報をもたらし、さらに急冷状態で Ni_3Ti が析出する可能性の全くないことも示している。その結果、電気抵抗の挙動からも急冷硬化は組成依存型点欠陥による固溶硬化であるとの結論が得られた。

以上のように、非化学量論的 NiTi における急冷硬化の原因は、急冷凍結された組成依存型点欠陥、すなわち置換型不正原子の存在であり、また、 NiTi 相において、置換型不正原子を含む状態を室温で得るには、平衡状態図からみて急冷が不可欠条件であることが明らかにされた。

第 6 章 総 括

本研究によって見出だされ、あるいは解明された結果をまとめると、次の通りである。

(1) NiTi と CoZr は降伏応力が正の温度依存性を示す。その原因はマルテンサイト変態の存在に伴う加工誘起変態とヤング率の異常によるものと考えられる。

(2) とりあげた金属間化合物、 FeTi 、 CoTi および NiTi の非化学量論相中に存在する組成依存型点欠陥の型は、いずれも格子定数と組成との関係から決定することができる。

(3) 非化学量論的金属間化合物における組成依存型点欠陥が強さにおよぼす影響は、約 0.6 Tm を境に低温と高温では全く異なり、低温では組成依存型点欠陥の存在は強さを著しく増すが、高温ではほとんど強さに影響をおよぼさないが、むしろ強さを低下させる。

(4) 非化学量論的 NiTi においてみられる急冷硬化の原因は相変態や析出によるものではなく、高温においてのみ安定な組成依存型点欠陥の急冷凍結によるものである。

審 査 結 果 の 要 旨

金属間化合物は一般に硬くかつ脆く、構造用材料としては不適当と考えられてきたが、最近になりCsCl型金属間化合物の中には、高温領域で延性を示しかつ強度も大なるものがあることが見出され、これらは、高温用構造材料として注目されるようになった。しかしこれら金属間化合物の強度を支配する因子については従来あまり研究されていない。本論文はFe族金属とTiまたはZrとの間に生成する数種のCsCl型金属間化合物をとりあげ、種々な機械的および物理的性質を測定することにより、これら合金の強度を支配する構造欠陥の挙動を究明した結果をまとめたもので、全篇6章よりなる。

第1章は緒論であり、従来の研究を概括し、本研究の意義と目的を明らかにしている。

第2章は、化学量論的組成のCsCl型金属間化合物の機械的性質を測定した結果をのべたものである。すなわちFeTi, CoTi, NiTiおよびCoZrなどについて、化学量論的組成の場合の機械的性質の温度変化を測定し、次章以下における非化学量論的組成の合金についての検討の基礎としている。

第3章においては、非化学量論的組成範囲の金属間化合物をとりあげ、これらに存在する構造欠陥の種類を検討している。すなわち合金の密度および格子定数と組成の関係より、これらに存在する構造欠陥は組成依存型である置換型不正原子であると結論している。

第4章においては、FeTi, CoTiおよびNiTiにつき、非化学量論的組成の場合の機械的性質の温度変化を測定した結果およびその考察がのべられている。すなわちこれらの合金が化学量論的組成からずれるに従って導入される置換型欠陥が合金の強度に及ぼす影響を調べ、その結果低温の強度は置換型欠陥濃度に依存するが、温度の上昇と共に強度の組成依存性が小となることを明らかにしている。

さらに金属間化合物の強度に及ぼす熱力学的点欠陥の影響を調べ、FeTiおよびCoTiではこの影響の少ないことを認めた。またNiTiについて、化学量論的組成の場合には急冷硬化現象がないが、非化学量論的組成においては、著しい急冷硬化現象のあることを見出している。

第5章においては、前章で示したNiTiの特異な急冷硬化現象の機構を考察している。その結果この現象は、Ni-Ti系状態図においてNiTi相の高温部における固溶限がNi量の増加と共に急激に増大することに起因すると結論している。これはこの金属間化合物を工業材料として応用する場合有用な資料となるものである。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、FeTi, NiTi, CoTiおよびCoZrなどのCsCl型金属間化合物をとりあげ、機械的性質および物理的性質の合金組成および温度による変化を測定することにより、これら合金中に存在する構造欠陥の挙動を明らかにしたもので、金属工学に寄与するところが少なくない。よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。